

УДК 546:544.344

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Е. М. Кадикало – старший викладач кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Л. П. Марушко – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. Ф. Змій – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, декан хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки

Квазіподвійна система $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$

Роботу виконано на кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів досліджено фазові рівноваги у системі $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ та побудовано діаграму стану цієї системи. Діаграма характеризується протіканням двох перитектичних процесів. Перший із них проходить при 1126 К і відповідає утворенню δ -твердих розчинів на основі AgGaSe_2 . Другий пов'язаний із поліморфізмом CdGa_2Se_4 , протікає при 1162 К.

Ключові слова: фазові рівноваги, твердий розчин, диференційно-термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз.

Олексюк І. Д., Кадикало Е. М., Марушко Л. П., Змій О. Ф., Парасюк О. В. Квазидвойная система $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$. Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа изучены фазовые равновесия в системе $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ и построена диаграмма состояния этой системы. Диаграмма характеризуется протеканием двух перитектических процессов. Первый из них проходит при 1126 К и отвечает образованию δ -твердых растворов на основе AgGaSe_2 . Второй связан с полиморфизмом CdGa_2Se_4 , протекает при 1162 К.

Ключевые слова: фазовые равновесия, твердый раствор, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ.

Olekseiuk I. D., Kadykalo E. M., Marushko L. P., Zmii O. F., Parasiuk O. V. Kvazidouble System $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$. Phase equilibria and the phase diagram of the $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ system were investigated using differential thermal analysis and X-ray diffraction methods. The diagram is characterized by two peritectic processes. One of these takes place at 1126 K and corresponds to the formation of δ -solid solution range of AgGaSe_2 . The other results from the polymorphism of CdGa_2Se_4 , and takes place at 1162 K.

Key words: phase equilibria, solid solution, differential thermal analysis, X-ray phase analysis.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Тернарні сполуки AgGaSe_2 і CdGa_2Se_4 вивчено досить добре [6; 7; 9], вони утворюються на перерізах $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ та $\text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ відповідно. Кристалічна структура потрійної сполуки AgGaSe_2 вивчалася у роботах [1; 2; 10], згідно з якими AgGaSe_2 має СТ халькопїриту, ПГ $I\bar{4}2d$, періоди ґратки за різними даними: $a = 0,5992$, $c = 1,0880$ нм [2], $a = 0,59912$, $c = 1,08852$ нм [1], $a = 0,5838$, $c = 1,1022$ нм [10]. Температура плавлення AgGaSe_2 становить 1129 К [2] чи 1124 К [7]. Сполука CdGa_2Se_4 існує у двох поліморфних модифікаціях: НТМ- CdGa_2Se_4 (η -фаза) має тетрагональну структуру типу тіогалату (ПГ $I4$), $a = 0,5730$, $c = 1,0720$ нм [3; 4], $a = 0,5743$, $c = 1,0756$ нм [5], а структура її високотемпературної модифікації (ζ -фаза) не досліджена. Температура поліморфного перетворення становить 1093 К [9], а за даними [6] – 1103 К. CdGa_2Se_4 плавиться конгруентно при 1253 К [9], 1238 К [6].

Діаграма стану системи $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ досліджувалася у роботі [8], де встановлено, що вона є квазібінарною системою у повному концентраційному й температурному інтервалі. Ліквідус системи складається з трьох ділянок первинної кристалізації фаз: δ -твердих розчинів на основі AgGaSe_2 ,

η - і ζ -твердих розчинів на основі CdGa_2Se_4 . У системі встановлено поліморфне перетворення $\eta \rightarrow \zeta$ (на основі CdGa_2Se_4), яке починається при 1103 К і завершується на перитектичній горизонталі при 1158 К. Протяжність перитектичного процесу 56,3–72,0 мол. % CdGa_2Se_4 . При температурі 1053 К у системі відбувається евтектичне перетворення $L \Delta \delta + \zeta$, евтектична точка відповідає складу 43 мол. % CdGa_2Se_4 . При 820 К в інтервалі концентрацій 0–5 мол. % CdGa_2Se_4 існують δ -тверді розчини на основі AgGaSe_2 (СТ халькопіриту, ПГ $I\bar{4}2d$), а в інтервалі концентрацій 79,0–100 мол. % CdGa_2Se_4 існують η -тверді розчини на основі CdGa_2Se_4 (СТ тіогалату CdGa_2S_4 , ПГ $I\bar{4}$). При побудові поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ виникають певні проблеми, які змусили провести повторне дослідження цього перерізу.

Матеріали і методи. Для дослідження системи $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ було виготовлено 24 сплави. Компонування шихти проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. %. Синтез проводили одотемпературним методом у вакуумованих кварцових контейнерах у печі шахтного типу. Максимальна температура синтезу становила 1300 К, при якій зразки витримували 3 год. Охолодження здійснювали зі швидкістю 10–20 К/год до 820 К, сплави відпалювали протягом 500 год і загартовували у холодній воді. У результаті отримали компактні полікристалічні сплави, придатні для дослідження фізико-хімічних властивостей.

Дослідження отриманих сплавів здійснювали методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів. ДТА проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, контроль температури здійснювали платина-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh). РФА зразків проводили методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН 4-13 із використанням CuK_α -випромінювання ($10 \leq 2\theta \leq 90$). Обрахунок параметрів елементарних комірок виконано з використанням пакету програм PDWin-2.0.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Побудовано діаграму стану системи $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ і представлено на рисунку 1.

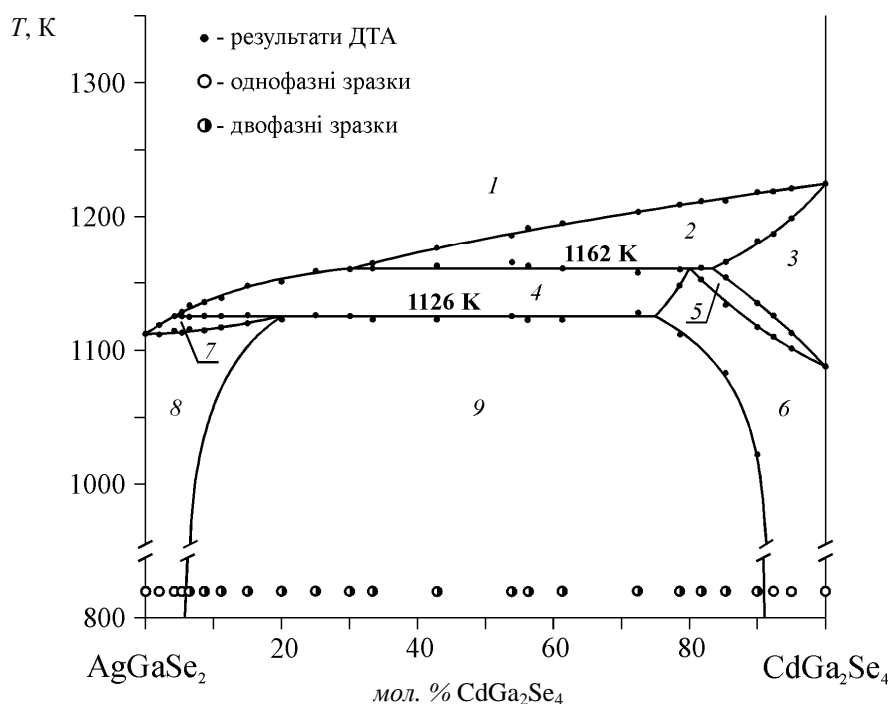


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$: 1 – L; 2 – L + ζ ; 3 – ζ ; 4 – L + η ; 5 – ζ + η ; 6 – η ; 7 – L + δ ; 8 – δ ; 9 – δ + η

Ліквідус системи складається з трьох ділянок, що відповідають початкам первинної кристалізації твердих розчинів на основі ВТМ- CdGa_2Se_4 (ζ -твердий розчин), НТМ- CdGa_2Se_4 (η -твердий розчин) і AgGaSe_2 (δ -твердий розчин). У системі проходять два перитектичні процеси: $L + \zeta \Delta \eta$ при 1162 К (координата перитектичної точки – 30 мол. % CdGa_2Se_4) та $L + \eta \Delta \delta$ при 1126 К (координата перитектичної точки – 4 мол. % CdGa_2Se_4).

При температурі відпау на основі компонентів системи існують тверді розчини: δ -твердий розчин на основі AgGaSe_2 зі структурою халькопіриту, протяжність якого 0–6 мол. % CdGa_2Se_4 , а в концентраційному інтервалі 91–100 мол. % CdGa_2Se_4 існує η -твердий розчин на основі $\text{HTM-CdGa}_2\text{Se}_4$ зі структурою тіогалату (рис. 2). Ці однофазні області розділені полем їх сумісного існування (поле 9).

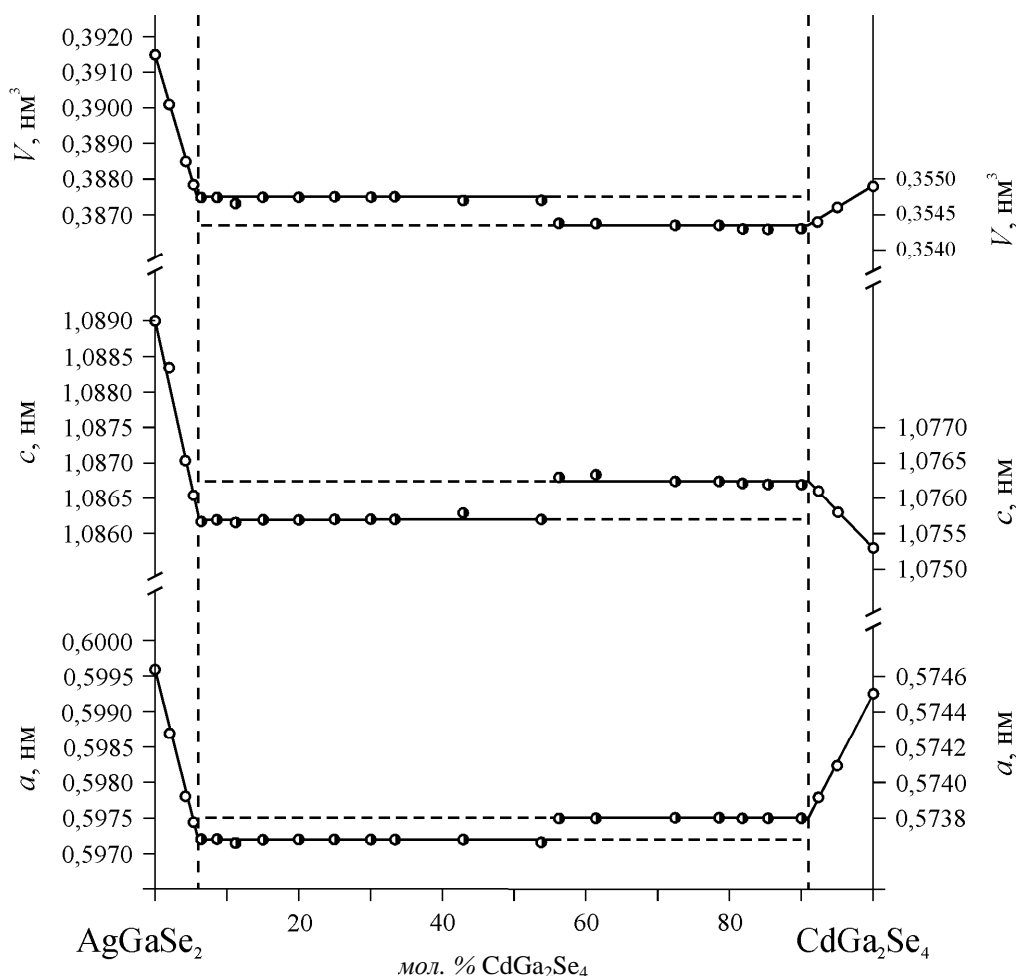


Рис. 2. Зміна параметрів елементарних комірок зразків системи $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$

Висновки. Методами ФХА побудовано діаграму стану системи $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$. Встановлено характер нонваріантних процесів, координати перитектичних точок та межі твердих розчинів на основі компонентів системи.

Список використаної літератури

1. Ворошилов Ю. В. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов / Ю. В. Ворошилов, Т. Л. Евстигнеева, И. Я. Некрасов. – М. : Наука, 1989. – 224 с.
2. Палатник Л. С. О тройных халькогенидах галлия типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ / Л. С. Палатник, Е. К. Белова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1967. – Т. 3, № 6. – С. 967–973.
3. Риган М. Ю. Диаграмма состояния системы $\text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ в области образования соединения CdGa_2Se_4 / М. Ю. Риган, В. И. Ткаченко // VII Всесоюз. сов. по физ.-хим. анализу : тез. докл. – Фрунзе : [б. и.], 1988. – С. 468–469.
4. Тырziu М. П. Физические свойства соединения CdGa_2Se_4 / М. П. Тырziu, В. Г. Тырziu // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7, № 10. – С. 1855–1856.
5. Kramer V. Structure refinement of cadmium gallium selenide CdGa_2Se_4 / V. Kramer, D. Siebert, S. Febbraro // Z. fur Kristallogr. – 1984. – Vol. 169. – P. 283–287.
6. Loireau-Lozac'h A. M. Diagramme de phase du Systeme $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{CdSe}$ / A. M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, J. Flahaut // Mat. Res. Bull. – 1985. – Vol. 20. – P. 443–451.
7. Mikkelsen J. C. $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ pseudobinary phase diagram / J. C. Mikkelsen // Mat. Res. Bull. – 1977. – Vol. 12. – P. 497–502.

8. Olekseyuk I. D. Ag – Cd – Ga – Se / I. D. Olekseyuk, E. M. Kadykalo, O. F. Zmiy // Red Book. Constitutional Data and Phase Diagrams of Metallic System, MSI, Materials Science International Services GmbH, Germany. – 1998 (96). – Vol. 41. – P. 1899–1901.
9. State diagram of CdSe – Ga₂Se₃ / M. P. Tyrziu, S. I. Radautsan, M. M. Markus, S. M. Kolosenko // Phys. stat. sol. (a). – 1970. – Vol. 3. – K293–K296.
10. Structural and electronic properties of chalcopyrite semiconductors AgXY₂ (X=In, Ga; Y=S, Se, Te) under pressure / [A. Chahed, O. Benhelal, H. Rozale and all.] // Phys. Stat. Solid. – 2007. – Vol. 244. – P. 629–634.

Статтю подано до редколегії
11.10.2011 р.